

纳米结构超硬材料的机遇与挑战*

韩云霞 顾超 王善民 赵予生[†]

(南方科技大学物理系 前沿与交叉科学研究院 深圳 518055)

2022-09-26收到

[†] email: zhaoy@sustech.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20230403

Opportunities and challenges for nanostructured superhard materials

HAN Yun-Xia GU Chao WANG Shan-Min ZHAO Yu-Sheng[†]

(SUSTech Academy for Advanced Interdisciplinary Studies, Department of Physics, Southern University of Science and Technology, Shenzhen 518055, China)

摘要 经过几十年的研究和发展, 纳米结构金刚石和立方氮化硼已相继被成功制备, 其高硬度和强韧性充分表明纳米力学增强机制是制备超强超硬材料的有效途径。目前纳米结构超硬材料的研究仍处于起步阶段, 高温高压相转变的路径与机制、复杂中间相的结构与产生的条件、热力学条件对晶粒生长和微结构(孪晶和堆垛层错等)形成的作用, 以及超硬材料的纳米结构对力学性能和强化机制的影响等尚未完全揭示出来。为此, 文章对近年来在相关领域的研究进行综述, 总结了设计与寻找超硬材料的一般策略与原则, 概括了典型的纳米微结构对超硬材料力学与热稳定性的影响, 归纳了纳米结构超硬材料的高温高压相变与转化机制, 并对当前的研究进展和潜在应用进行了归纳与展望。

关键词 超硬材料, 金刚石, 立方氮化硼, 高压合成, 纳米聚晶超硬材料, 非晶超硬材料

Abstract Over decades of research and development, nanostructured diamond and cubic boron nitride have been successfully synthesized, and their high hardness and strength fully demonstrate that their nanomechanical enhancement mechanism is an effective way to prepare superstrong and superhard materials. To date, knowledge of such nanostructured superhard materials is still limited, and there are many mysteries surrounding the effects of pressure and temperature on the grain growth and defect formation (e. g., twins and stacking faults) during the synthesis. Moreover, the nanoeffects on the mechanical properties and the related underlying strengthening mechanisms of nanostructured superhard materials are still under debate. We review the research in related fields in recent years, outline the strategies and principles for designing and finding superhard materials, and describe the influence of typical nanostructures on the mechanical and thermal stability of these materials. The high-temperature and high-pressure phase transitions and transformation mechanisms are discussed, and current research progress as well as potential applications are summarized.

Keywords superhard materials, diamond, cubic boron nitride, high-pressure synthesis, nanopolycrystalline superhard materials, superhard amorphous materials

* 广东省科技厅珠江人才计划团队项目(批准号: 2016ZT06C279), 深圳市发展与改革委员会项目(批准号: KQTD2016053019134356), 深圳市科技与创新委员会面上项目(批准号: JCYJ20190809173213150)

1 引言

超硬材料是指维氏硬度(Hv)超过 40 GPa 且具有很强抗压缩和抗剪切性能的超高强度材料。这类材料一般含有超强的共价键和极高的电子密度,具有很高的体积模量、高热导率和良好的热稳定性等优异性能,其中金刚石和立方氮化硼(cBN)是最为典型的超硬材料,并在 20 世纪中叶相继实现了人工合成^[1, 2]。金刚石中碳原子的核外电子经过 sp^3 杂化后形成了具有高原子密度和强共价键的立方结构(图 1(a)),是已知物质世界里最硬的材料。与金刚石类似,cBN 也具有极强的 sp^3 共价三维空间网络结构(图 1(b)),其硬度仅次于金刚石,但具有比金刚石更高的热稳定性,并可用于铁和铁基合金等金属材料的加工^[3-5]。这两种超硬材料的共同特点是只能以亚稳态的形式在常压下存在,主要通过高温高压来制备,因此,超硬材料的发展离不开大腔体静高温高压技术的不断进步,反过

来,人们对超硬材料的追求也推动着高压技术的发展,二者相互促进。由于金刚石和 cBN 的性能具有优势互补的特点,二者共同构筑了现代超硬材料体系,被广泛地应用于工业生产与加工中,并在其他科学领域研究中得到了广泛的应用^[6, 7]。随着经济的发展和科技的不断进步,诸多超硬材料的应用新场景正在快速涌现,同时也对超硬材料的性能提出了更高的要求。而探索新的超硬材料的设计机理与方法,并在此基础上寻找具有更高硬度兼具超强韧性与热稳定的新一代超硬材料是科学家们当前孜孜不倦追求的目标。

基于对材料理论硬度和微观结构的系统研究和探索,超硬材料的设计主要有两个策略,包括:(1)晶体化学键的调控,即通过设计材料的化学键种类和键合能等因素调控其本征力学性能;(2)微观结构和组分的调控,即通过调控晶粒尺寸、引入特殊微结构(如孪晶)、多相复合增强(如高熵)等方法来增强材料的力学性能。

第一种设计策略是在轻元素(B、C、N、O 等)化合物体系中寻找超硬材料^[8],由于轻元素本身具有原子半径小、摩尔体积小、键长短和键能高的特点,可形成高原子密度、超强共价键和三维空间网络状的致密结构。其中,高原子密度决定了材料具有高的体弹模量,强共价三维网络结构可极大地提高材料对外界剪切与压缩的抵抗能力。此外,考虑到过渡金属可以提供较高的价电子密度来抵抗形变,所以,过渡金属硼化物、氮

化物和氧化物为设计和合成新型超硬材料提供了可能的载体。近十几年的研究表明,硬/超硬材料的硬度与 κ 值(即剪切模量 G 对体弹性模量 B 的比值)有较强的依赖关系,Chen 等人基于大量的实验数据推导出了硬度的唯象公式: $H_v = 2(\kappa^2 G)^{0.585} - 3$,典型材料的硬度与 $\kappa^2 G$ 的关系

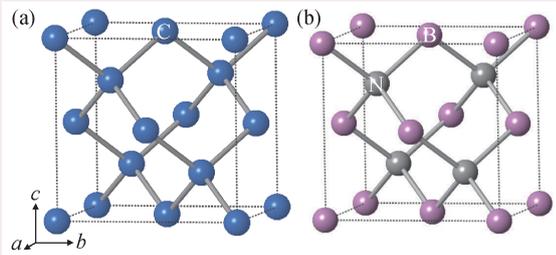


图 1 (a) 金刚石晶体结构; (b) 立方氮化硼晶体结构

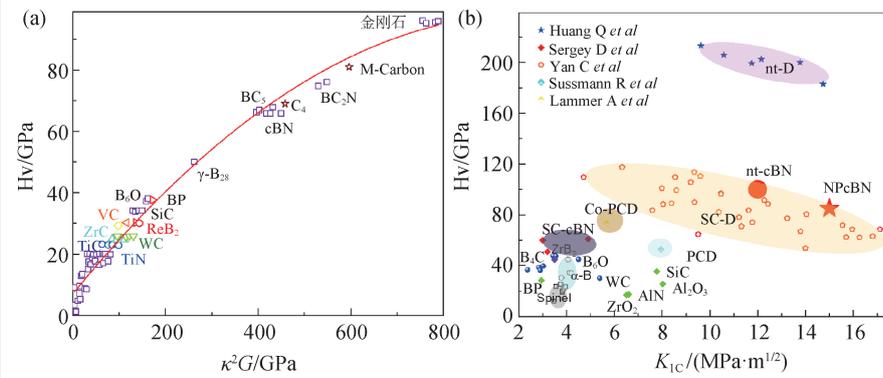


图 2 (a) 典型材料实验所测维氏硬度随 $\kappa^2 G$ 的变化^[9, 10]; (b) 部分已知超硬/硬质材料的硬度和断裂韧性数据^[11-21], 其中 nt-D 和 nt-cBN 代指纳米孪晶的金刚石和立方氮化硼, SC-D 和 SC-cBN 代指单晶的金刚石和立方氮化硼、PCD 代指聚晶金刚石, Spinel 是尖晶石

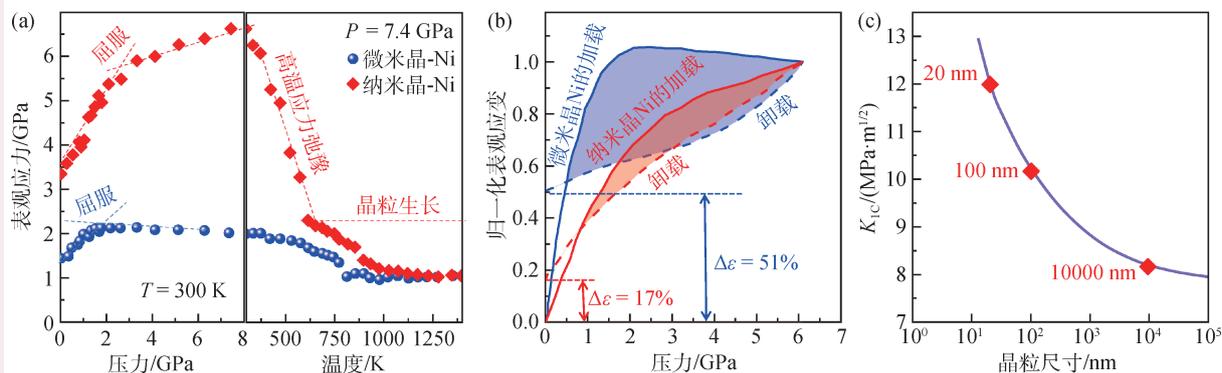


图3 (a)纳米晶和微米晶Ni的表现应力随压力和温度的变化曲线^[27]; (b)加载和卸载过程中纳米晶和微米晶Ni的归一化表现应力随压力的变化曲线^[28]; (c)金刚石—纳米SiC复合超硬材料的断裂韧性随SiC晶粒大小的关系^[30]

如图2(a)所示^[9], 其中只有金刚石、cBN、BC₂N、BC₅和BP的 κ 值超过1, 分别为1.211、1.017、1.107、1.048和1.02^[10], 该指标为寻找与合成新型超硬材料提供了更为明确和简洁的判定方法。事实上, 更让科学家们着迷的是如何获得同时兼具超高硬度与韧性这两种相互矛盾的属性的新型超硬材料。图2(b)展示了已知硬/超硬材料的硬度和断裂韧性的关系, 从图中可以看出, 目前的超硬材料体系仍以轻元素为主, 仅有少数过渡金属硼化物展示出了Hv > 40 GPa的硬度值, 但这些硬度值一般是理论计算结果或是小加载硬度数据(即非渐近硬度值)。对于大部分过渡金属硼化物、碳化物和氮化物, 由于存在较软的离子键或金属键, 使得他们的渐进硬度难以达到超硬材料的阈值40 GPa^[11–21]。由于韧性值的报道缺失, 部分超硬物质如BC₂N (76 GPa)^[22]和BC₄N (68 GPa)^[23, 24]等未列入统计。此外, 利用先进的材料计算方法, 可以在1000 GPa(即1 TPa)的压力范围内预测新结构的碳的同素异形体, 其可能具有极高的硬度, 结合近年来发展起来的斜波压缩动高压技术, 为在TPa压力条件下合成样品与前沿研究提供了可能^[25, 26]。

超硬材料设计的第二种策略是在已知硬质或超硬材料中引入纳米结构, 通过纳米尺寸效应、Hall—Petch效应以及缺陷相关的力学增强机制(孪晶和堆垛层错等)使材料的综合性能得到大幅度提升。前期的高压同步辐射X射线衍射实验的研究

表明^[27–29], 相对于微米晶, 纳米材料的屈服强度和屈服时所对应的应力一般会得到极大的提高(图3(a))。此外, 在应变过程中纳米晶的能量耗散损失较小, 对应较小的应力—应变回滞曲线(图3(b)), 表明纳米机制可以极大地提高材料的抗疲劳强度^[28], 其原因是在纳米晶粒中位错和缺陷难以堆积, 从而降低了能耗, 使其应变能够得以较好地恢复, 这些实验结果为纳米力学强化机制提供了坚实的证据。考虑到超硬材料的力学性能主要由共价键主导, 其位错运动在纳米限域条件下将变得更加困难, 纳米增强效应也得到进一步的突显。相对于金属材料, 超硬脆性陶瓷材料的破坏主要由微裂纹的生长与聚集, 以及断裂传播造成的失稳所致, 因此, 如何降低微裂纹密度和增强断裂韧性是超硬材料研究的关键问题之一。前期的研究表明, 在金刚石中引入碳化硅粘接剂时, 金刚石颗粒的缝隙间可形成纳米金刚石晶粒或纳米碳化硅粘结相, 这些纳米填充物能极大地消除超硬复合体的微观裂纹, 并抑制微观裂纹的进一步长大, 可在不影响聚晶复合体硬度的同时, 将其断裂韧性大幅增至12 MPa·m^{1/2}^[30](图3(c)), 充分说明了纳米结构的引入对断裂韧性的提高大有裨益。

在近期的一系列研究中, 通过将纳米晶或特殊纳米微结构(如纳米孪晶)引入金刚石和cBN中, 获得了纳米聚晶金刚石(NPD)、纳米聚晶立方氮化硼(NPcBN)、纳米孪晶金刚石(nt-D)和纳米孪晶

立方氮化硼(3c-BN), 其硬度和韧性都可以达到单晶的2倍以上, 热稳定性也可以得到较为明显的提高。从结构上看, 纳米孪晶界对相邻晶粒滑移面上的位错运动也有较大的阻碍作用, 其强化也符合Hall—Petch关系, 当晶界片层厚度减小至纳米尺度时, 强度可以得到极大的提升; 同时, 位错也可沿着孪晶界进行滑移, 可改善材料的塑性, 为提高材料的韧性提供了理论支撑(图4(a))。同时, 相比传统晶界, 孪晶中的共格晶界的晶格失配能和晶界化学势都较小, 因此引入纳米孪晶将提高超硬材料的热稳定性, 为制备热稳定性更高的纳米超硬材料提供了有效途径^[14, 20, 31, 32]。在实验上, 以不同结构与形态的石墨和六方氮化硼(hBN)为前驱体材料(如碳纳米管、非晶石墨等), 通过高压高温转化实验, 人们已成功制备出了具有不同纳米微结构的超硬材料。特别是以洋葱状石墨或hBN为前驱体(图4(b), 4(c)), 可以获得具有极高密度的纳米孪晶超硬材料, 为提升超硬聚晶材料的力学与热稳定性能提供了解决方案。

2 纳米结构超硬材料

2.1 高温高压转化机制

随着超高压技术的发展, 特别是大腔体二级6-8模静高压高温技术的突破, 将腔体的温压条件($P-T$)提高到15 GPa和2300 °C以上^[33-35], 在无触媒条件就可以完成金刚石和cBN的直接转化, 使得纳米结构超硬材料制备成为可能。近十多年的研究表明, 在足够高的压力下, 石墨或hBN直接转化为金刚石或cBN的过程中, 需要经历多个中间相和复杂的多点形核与生长过程。通常, 这些晶核只有十几个纳米, 且生长速度缓慢, 结合温度、压力与时间控制, 可精确地调制纳米晶粒的大小, 以获得高性能纳米聚晶超硬材料^[36-38]。

以石墨向金刚石的转化为例, 我们来详细阐述超高压高温条件下纳米聚晶金刚石的生长机制, 其中对中间过渡相的认识是理解相变过程的关键所在。早在1967年, Bundy等发现冷压石墨到13 GPa会发生可逆相变, 产生未知过渡相, 记为“冷压过渡相”。在此基础上加温到1000 °C以上时, 该中间相转变为晶化程度较低的纳米晶六方金刚石(即蓝丝黛尔, 2H相)^[39], 它是较为常见的亚稳相, 可在进一步加温到2000 °C以上时完全转变为纳米晶立方金刚石(3C相)。进一步的高压电阻与拉曼光谱实验证实了未知过渡相的存在, 研究表明该未知过渡相产生的压力条件可能更低, 即在5—9 GPa时表现出反常实验现象^[40]。高压同步辐射技术的发展为揭开石墨的高压相变提供了强有力的手段, W. Mao等通过高压原位X射线测量在约23 GPa附近捕捉到了一个新的中间相^[41], 理论模拟表明为碳的新结构, 与M^[42]或W结构碳的同素异形体匹配^[43], 二者均具有 sp^3 共价键、较高的硬度以及半导体能带结构, 是两个可能的“冷压过渡相”。理论计算显示这两个“冷压过渡相”的热力学稳定压力条件约为13 GPa, 与前期的电阻和拉曼光谱测量的结果接近。

进一步理论计算和动力学模拟表明, 在压力下, 石墨平面会产生滑移形成具有正交或菱方对

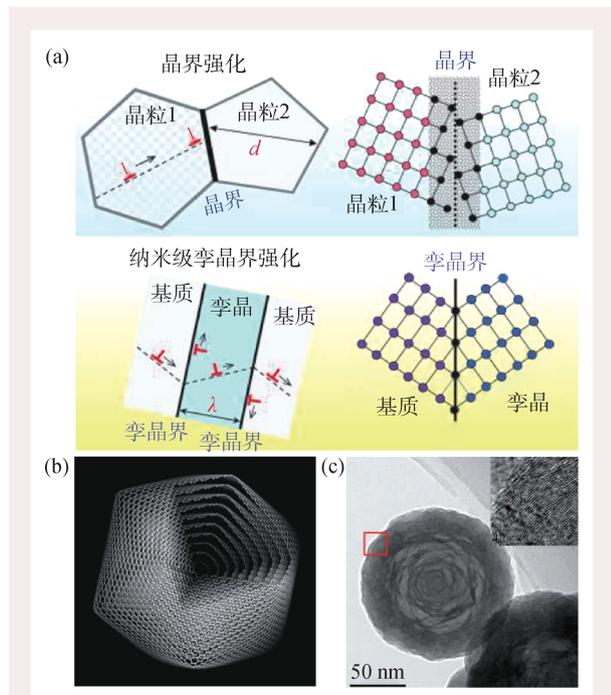


图4 (a)晶界强化示意图^[32]; (b)洋葱状石墨的二十面体示意图^[14]; (c)洋葱状氮化硼纳米颗粒的透射电镜图像, 插图为标记区的高分辨图像^[20]

称结构的堆叠，并伴随着平面的坍塌和屈曲，使面间原子直接形成 sp^3 共价键合，是产生过渡相 M 或 W 碳的原因^[44, 45]。在高温下，M 或 W 碳中的碳原子通过键的不同旋转与扭曲变形可转化为具有 sp^3 共价键的不同结构，包括 2H、4H、9R、12R、15R 等多结构形态的金刚石过渡态^[43, 46]，记为“热压过渡相”；在更高的温度

下，由于 3C 相为最稳定的结构，其他结构的金刚石都将转变为立方 3C 结构，如图 5(a)所示。这些多结构形态的金刚石也被近期的实验证实(图 5(c), (d))^[26]。

根据高压驱动的多级相变 Ostwald 分步规则^[47]，中间相 M 或 W 碳以及六方和菱方相金刚石的存在极大地降低了石墨→金刚石直接相变的势垒，从动力学条件上为金刚石的直接转化提供了可能(图 5(b))。在相变过程中，新相在母相中形成的纳米尺寸晶核和新相与母相之间的晶格失配等都将为实现金刚石微结构的调制提供前提。不同碳源和碳源的微观形貌(如洋葱状石墨球)、晶粒尺寸、缺陷浓度等会直接影响相变成核与生长等动力学过程，进而改变相变路径，影响最终产物，也为截获亚稳相金刚石提供了更多的实验基础与调控手段。通过分析近二十年来的相关报道^[39, 43, 46, 48—58]，我们发现中间过渡相可在较宽的 $P-T$ 区间内共存，如图 6 所示。而 $hBN \rightarrow cBN$ 也有相似的转化过程，其中纤锌矿结构氮化硼(wBN)是较为容易合成且可在常压下稳定存在的中间相^[59, 60]，类似于六方金刚石。此外，在 $hBN \rightarrow cBN$ 转化中，对于是否存在冷压相变以及

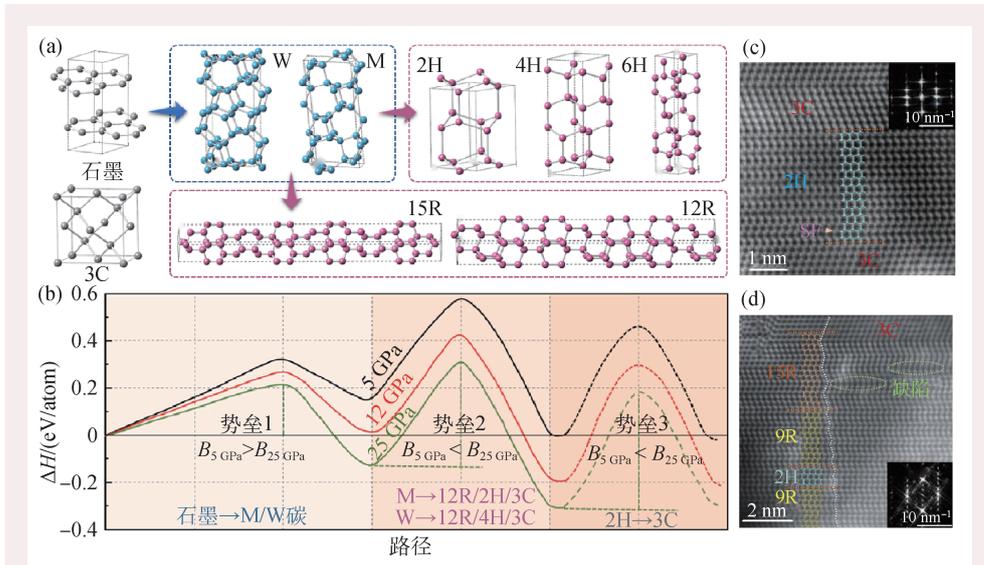


图 5 (a) 石墨、金刚石及中间相的晶体结构与转化过程示意图^[39, 40, 42—44, 46]；(b) 石墨→金刚石高压转化过程中的多级相变与势垒变化^[43, 46]；(c) 复合纳米孪晶金刚石的环形暗场扫描透射电镜图片，包含 3C 和嵌入的 2H 型金刚石区域，插图为 2H 区域对应的傅里叶变化图像^[21]；(d) int-D 的环形暗场扫描透射电镜图片，共格嵌入 2H/9R/15R 多型金刚石区域，插图为相应的傅里叶变化图像^[21]

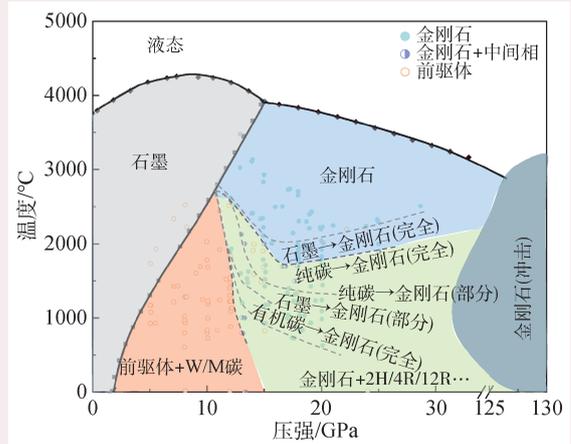


图 6 碳的温压相图以及各种碳源转化为金刚石的温压区间^[39, 43, 46, 48—57]

相应的可逆过渡相问题，目前的研究还很少，期待进一步的研究。

2.2 纳米聚晶超硬材料的研究进展

纳米聚晶超硬材料的研究与大腔体高压技术的发展密切相关。1960 年，Tracy Hall 等通过改进年轮式(Belt-type)两面顶压机组装和利用瞬态加热技术，成功地将压力和温度提升到了 20 GPa 和 3500 °C 以上^[33, 61]。在此基础上，Bundy 首次在

13 GPa下实现了石墨→金刚石的无触媒转化，获得了纳米晶金刚石材料，但受限於高压技术门槛和当时表征条件的不足，该研究结果并未引起太多关注^[62]。随着高压技术和设备在20世纪70年代以后快速发展，极端温压条件下新材料的合成迎来了爆发期，也为超硬材料的发展提供了新的发展机遇。其中，将纳米力学增强机制引入传统超硬材料体系，以实现材料强度极限突破的思路也逐渐受到重视。通过先进的纳米粉末烧结技术，以及压力—温度—时间控制材料的相变形核及长大过程，研究者们在高温高压下实现了一系列纳米聚晶超硬材料的制备。例如，Zhao等人利用纳米粉末烧结法制备了纳米聚晶BC₂N和BC₄N材料，其硬度可达62—68 GPa^[63]；Irifune等人在15 GPa和2300 °C下实现了石墨到金刚石的直接转化，制备出了物相单一、结构均匀、晶粒尺寸只有10—50 nm的纳米聚晶金刚石块体材料，其维氏硬度超越了单晶金刚石，达到了120—140 GPa^[64]；同时他们还发现不同前驱体，如C₆₀、玻璃碳、碳纳米管等作为碳源对纳米聚晶金刚石的转化有重要影响，并对其转化机制、微观结构以及力学性能进行了详细的研究^[37, 38, 52, 65]。类似

地，纳米结构cBN聚晶的力学性能也可以得到极大提高，Dubrovinskaia和Solozhenko等德国科学家在18—20 GPa和1600 °C左右的温压条件下首次制备了纳米聚晶立方氮化硼(NPcBN)块体材料^[4, 66]，发现其具有极高的硬度和断裂韧性以及良好的热稳定性，分别为Hv ≈ 85 GPa，K_{IC} = 15 MPa·m^{1/2}和T_{ox} = 1187 °C。

纳米聚晶超硬材料除了具有比其单晶或微米晶材料更为优异的力学性能，其内部的晶粒取向也更加随机，宏观上呈现出各向同性的特征，这些优点可解决在特定应用条件下的需要。近20年来，纳米聚晶超硬材料在制备和应用方面都取得了令人瞩目的进展^[38, 58, 64, 67—70]，其发展历程及重要研究成果如图7所示，可以看到，超硬材料力学性能提升的方法主要是通过晶粒尺寸的纳米化和引入纳米孪晶的策略。目前，通过调节压力、温度与时间以及选用不同的前驱体材料，可在一定程度上实现对纳米聚晶金刚石^[37, 67, 68, 71—73]和纳米聚晶立方氮化硼^[3, 4, 66]晶粒尺寸与微结构的调控。晶粒尺寸一般只能在10 nm到几百纳米之间可调，这是因为高压转化过程涉及多级相变，超硬新相的晶核成核临界大小受到诸多复杂因素的

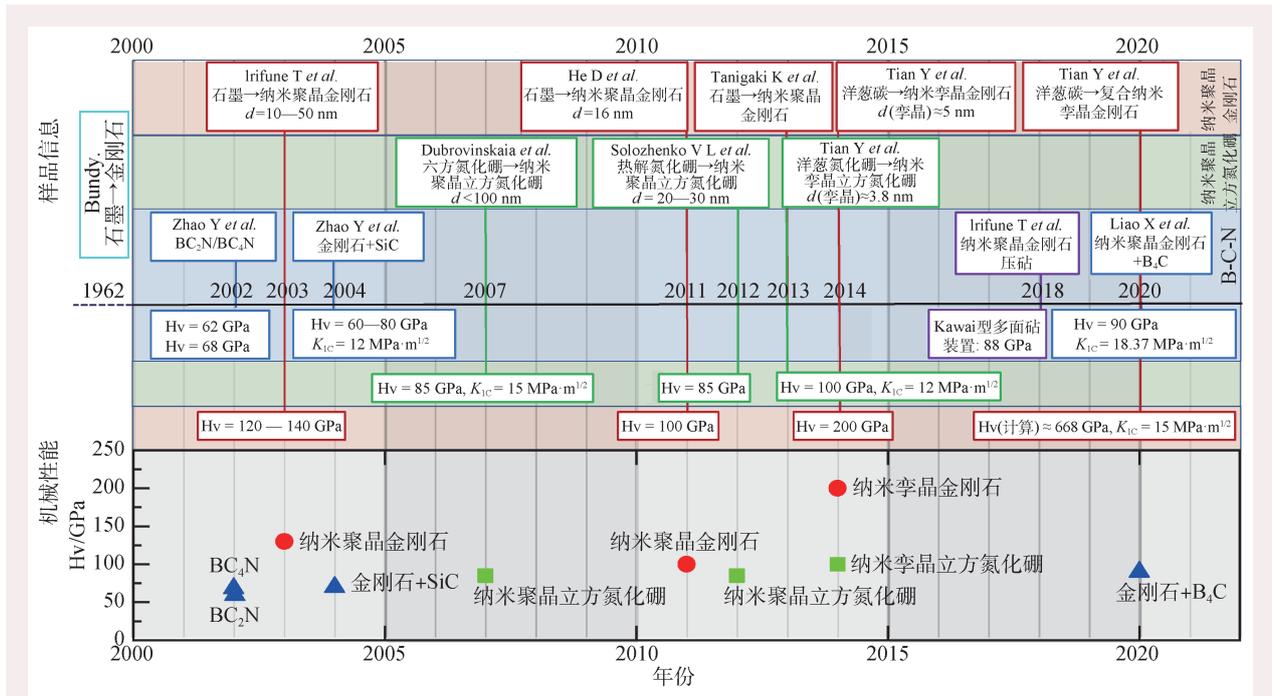


图7 纳米聚晶超硬材料的发展历程及典型的重要研究成果^[3, 4, 14, 21, 31, 62, 64, 66, 73]

影响,如新相/母相界面能、晶格应力等,加之超强的共价键,使得相变的势垒远高于其他材料体系,最终导致超硬新相的临界形核尺寸(d_c)大于一般传统材料体系,即 $d_c > 10\text{ nm}$ ^[47]。因此难以制备晶粒尺寸小于10 nm的纳米聚晶材料。制备晶粒尺寸小于10 nm的纳米聚晶材料也是当前所面临的一个巨大挑战。目前的研究表明,纳米超硬材料可能不遵循反常Hall—Petch效应,即在10 nm以下纳米聚晶超硬材料的强度持续增强,不发生软化,这极大地激发了科学家们对10 nm以下超硬聚晶材料研究的兴趣,以期获得力学性能更为卓越的超硬材料。设计新的制备方法与方案,突破传统相变成核动力学的限制,将为制备10 nm以下纳米超硬材料开辟新的途径。

2.3 纳米孪晶超硬材料的研究进展

在材料中引入孪晶结构是同时提高材料硬度和韧性的有效途径^[74-77]。在材料的成分和晶粒尺寸一定的情况下,与普通晶界相比,共格孪晶界具有更高的热力学稳定性,可有效抑制晶粒长大,并使位错可以沿晶界滑移,或穿过孪晶界分解为不全位错在相邻晶粒中继续滑移,从而提高金属和共价材料的硬度和韧性^[78]。在纳米聚晶超硬材料中引入孪晶结构有望突破最小晶粒形核尺寸的限制,制备出性能更为优异的新型纳米结构超硬材料。以洋葱碳为前驱体,燕山大学的研究团队通过高温高压法制备了平均孪晶厚度为3.8—6.8 nm的纳米孪晶金刚石(nt-D)材料^[19, 79],其维氏硬度最高可达200 GPa;同样地,该团队还利用洋葱结构氮化硼作为前驱体,制备了孪晶厚度约为5 nm的纳米孪晶立方氮化硼块体(nt-cBN)材料,其维氏硬度高达100 GPa以上,可与天然金

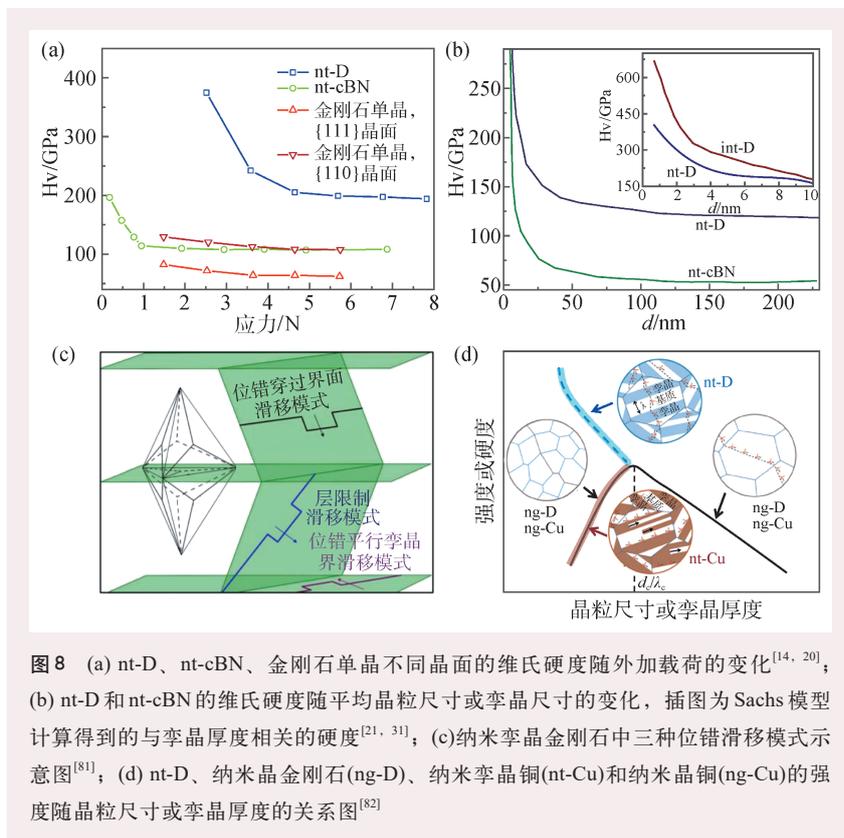


图8 (a) nt-D、nt-cBN、金刚石单晶不同晶面的维氏硬度随外加载荷的变化^[14, 20]; (b) nt-D和nt-cBN的维氏硬度随平均晶粒尺寸或孪晶尺寸的变化,插图为Sachs模型计算得到的与孪晶厚度相关的硬度^[21, 31]; (c)纳米孪晶金刚石中三种位错滑移模式示意图^[81]; (d) nt-D、纳米孪晶金刚石(ng-D)、纳米孪晶铜(nt-Cu)和纳米晶铜(ng-Cu)的强度随晶粒尺寸或孪晶厚度的关系图^[82]

刚石媲美,如图8(a)所示^[14, 20]。与细晶强化的作用类似,纳米孪晶金刚石和纳米孪晶立方氮化硼样品的硬度随孪晶厚度 d 的减小而增大(图8(b))^[80],同时微观结构中存在大量的共格孪晶界,除了阻碍位错运动提高硬度外,当位错平行于共格孪晶界运动时,也赋予了材料良好的塑性和韧性,如纳米孪晶立方氮化硼和纳米孪晶金刚石的韧性分别提升至 $12\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 和 $10\text{—}15\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。通过进一步优化合成条件,该团队还制备了一种新型的复合纳米孪晶金刚石(int-D)材料,包含少量的2H、4H、9R和15R金刚石相^[21],在孪晶增韧、复合增韧和相变增韧的协同作用下,在保持硬度的同时韧性也得到了显著的增加,甚至高达 $26\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$,为金刚石单晶的5倍之多。通过分析复合纳米孪晶界对位错滑移临界分切应力的影响,利用Sachs模型计算得到复合纳米孪晶金刚石的硬度可达668 GPa,且其硬度也随着孪晶厚度的减小而持续增加(图8(b)中插图)^[21, 31]。

为理解纳米孪晶超硬材料中硬度随孪晶厚度的减小而持续硬化的行为,Xiao等人发现纳米孪

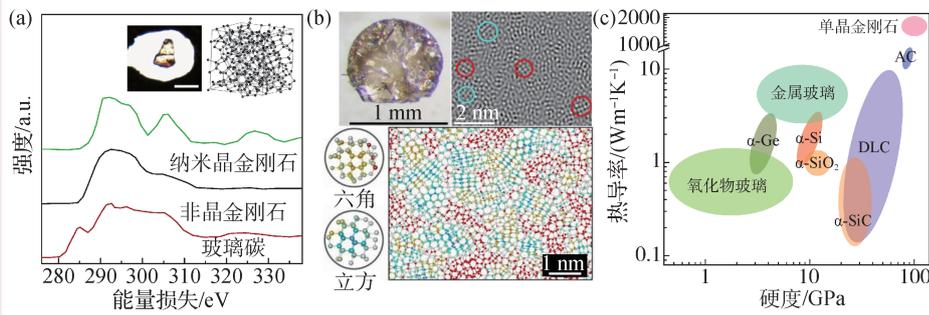


图9 (a)玻璃碳、非晶金刚石和纳米晶金刚石的电子能量损失谱，插图为非晶金刚石的光学图片(比例尺为50 μm)和结构^[84]；(b)次晶金刚石的光学图片、透射图片以及模拟的结构模型^[85]；(c)非晶碳(AC)的硬度和热导率与其他非晶材料的对比，如氧化物玻璃、金属玻璃、非晶硅、非晶锗以及类金刚石膜(DLC)等^[86]

晶金刚石样品中的孪晶是关于{111}孪晶面对称，其中的位错滑移模型分为位错穿过界面滑移模型、层限制滑移模型及位错平行孪晶界滑移模型，如图8(c)所示^[81]，这三种不同位错滑移模型的临界分切应力都随孪晶厚度和晶粒尺寸的减小而增大。Wen等也研究了一般纳米晶铜和纳米晶金刚石以及纳米孪晶铜和纳米孪晶金刚石的强化机制(图8(d))^[82]，对于普通纳米晶材料，当晶粒尺寸小于临界值 d_c 时，纳米晶铜和纳米晶金刚石由于变形从位错主导转变为由晶界主导，出现了反Hall—Petch效应并发生软化。对于纳米孪晶材料，当孪晶厚度小于 λ_c 时，纳米孪晶铜中出现了去孪晶现象，失去了孪晶强化效应，从而同样发生软化。相比之下，由于共价键的作用，去孪晶过程在纳米孪晶金刚石中却很难发生，从而抑制了反Hall—Petch效应的产生，导致硬度随孪晶厚度减小而持续提高。

2.4 次晶和非晶超硬材料的研究进展

在纳米聚晶超硬材料的发展中，追求更小的晶粒尺寸会带来更高的硬度以及更强的纳米效应，从而可能出现更多新的性能。然而，当材料的晶粒尺寸继续减小到几个纳米时，材料的结构将由晶体向次晶和非晶转化。而金刚石作为最坚硬的超硬材料，对它的次晶和非晶结构的研究变得尤为重要。早在2000年，Patterson等在富勒烯C₇₀的

压缩实验中发现，当压力升至10—20 GPa过程中，电阻出现异常减小，可能发生了特殊的成键或中间相的形成；而该中间相在更高的压力(35 GPa)或在低压下进行加热时，将转化为一种硬度达30 GPa的非晶态绝缘相^[83]。2017年，Zeng

等以玻璃碳作为起始原料，利用高压原位激光加热技术在50 GPa和1800 K条件下，成功合成了卸压后能稳定存在的非晶金刚石^[84]，并通过实验和计算模拟证实了非晶金刚石是由完全的 sp^3 键合(图9(a))。随后，Tang等在1500—1600 K和30 GPa的温压条件下压缩富勒烯C₆₀时发现其转变为一种高密度无序的 sp^3 键合的碳，称为次晶金刚石^[85]。通过透射电镜分析，发现次晶金刚石晶粒尺寸大多在0.5—1 nm之间，其原子构型接近于立方和六方金刚石并且具有很高的晶格畸变(图9(b))。同年，Shang等以C₆₀作为起始原料，首次成功合成了毫米级近纯 sp^3 杂化的透明非晶碳块体材料^[86]，研究表明，该块体材料的维氏硬度为 101.9 ± 2.3 GPa，弹性模量为 1182 ± 40 GPa，热导率为 26 ± 1.3 W/mK，是目前发现的硬度、热导率和弹性模量最高的非晶超硬材料(图9(c))。随后，Zhang等人在研究C₆₀转变过程中也制备了带隙为0.1—0.3 eV的半导体非晶碳块体材料^[87]，该块体材料硬度与单晶金刚石相当，断裂韧性可与共掺杂多晶金刚石相媲美，这一研究同时也给出了C₆₀到非晶碳的结构转变过程，并提出了可控的非晶碳材料未来发展方向。基于非晶或次晶金刚石(碳)材料的成功制备与相关优异性能的确立，我们也需要关注在更多超硬材料中引入非晶或次晶结构来提升材料的各项性能指标，以满足特殊情况下的应用需求。

3 纳米聚晶超硬材料的应用与展望

纳米聚晶超硬材料因其优异的力学性能必将拥有广泛的工业和科研用途, 未来的高端超硬材料工具可能将由纳米聚晶超硬材料主载, 并面向高精密加工与高科技研究领域。我国在这方面还处在起步阶段, 随着大腔体静高压装置的不断发展和改进, 如何制备出具有高硬度、良好综合力学性能、高耐氧化温度且满足实际应用所需要的无粘接剂、大尺寸、透明的纳米聚晶金刚石、纳米聚晶立方氮化硼、纳米孪晶金刚石、纳米孪晶立方氮化硼、非晶/次晶金刚石等, 已成为摆在超硬材料行业面前的重点和难点问题。我们还需要关注的方向是通过纳米结构化将传统的硬质材料提升为超硬材料, 扩大超硬材料的家族成员, 主要目标有富硼超硬材料和B-C-N-O等多元体系超

硬材料。此外, 进一步提高纳米孪晶极硬材料的各项性能指标, 探索规模化合成途径, 制备出厘米尺寸的块材, 满足多种极端应用场合, 例如, 制造超高强度纳米聚晶金刚石刀具用于高精密加工领域, 发展高性能压砧可极大地拓展金刚石对顶砧技术的压力极限到TPa量级以及带来诸多其他方面的便利^[88, 89], 还可用于非线性光谱的高压原位实验, 避免压力引起的偏振现象^[90]。此外, 最近的研究发现, 当压头硬度接近或小于被测样品硬度时, 使用压痕法测量得到的样品硬度值将明显高于真实值, 即样品硬度测试值将被严重高估^[91]。因此, 纳米聚晶超硬材料还可以用于制作压头, 用于研究金刚石的本质硬度, 为研究超硬材料中的基础问题提供解决方案。

致谢 感谢贺端威教授给予的指导和相关建议。

参考文献

- [1] Wentorf R H. *J. Chem. Phys.*, 1957, 26: 956
- [2] Bundy F P, Hall H T, Strong H M *et al.* *Nature*, 1955, 176: 51
- [3] Liu G, Kou Z, Yan X *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2015, 106: 121901
- [4] Dubrovinskaia N, Solozhenko V L, Miyajima N *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90: 101912
- [5] Krauss A, Auciello O, Gruen D *et al.* *Diam. Relat. Mater.*, 2001, 10: 1952
- [6] Kong X, Wang F, Zhang X *et al.* *Phys. Lett. A*, 2020, 384: 126125
- [7] Moraes E E, Manhabosco T M, Oliveira A B *et al.* *J. Phys. Condens. Matter*, 2012, 24: 475502
- [8] Kaner R B, Gilman J J, Tolbert H S. *Science*, 2005, 308: 1268
- [9] Chen X, Niu H, Li D *et al.* *Intermetallics*, 2011, 19: 1275
- [10] Gui R, Xue Z, Zhou X *et al.* *Phys. Rev. B*, 2020, 101: 035302
- [11] Tang H, Ismail-Beigi S. *Phys. Rev. B*, 2009, 80: 134113
- [12] Jiang Y, Lu Y. *Nanoscale*, 2020, 12: 9327
- [13] Giordano C, Antonietti M. *Nano Today*, 2011, 6: 366
- [14] Huang Q, Yu D, Xu B *et al.* *Nature*, 2014, 510: 250
- [15] Sergey D, Petro L S V, Viktor S *et al.* *Crystals*, 2017, 7: 369
- [16] Yan C, Mao H, Li W *et al.* *Phys. Status Solidi. A*, 2004, 201: R25
- [17] Sussmann R, Pickles C, Brandon J *et al.* *Nuovo Cimento D*, 1998, 20: 503
- [18] Lammer A. *Mater. Sci. Technol.*, 1988, 4: 949
- [19] Giordano C, Erpen C, Yao W *et al.* *Chem. Mater.*, 2009, 21: 5136
- [20] Tian Y, Xu B, Yu D *et al.* *Nature*, 2013, 493: 385
- [21] Yue Y, Wang Y, Xu B *et al.* *Nature*, 2020, 582: 370
- [22] Solozhenko V L, Andrault D, Fiquet G *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 78: 1385
- [23] Tang M, He D, He L. *Physica. B*, 2011, 406: 3154
- [24] Raidongia K, Jagadeesan D, Upadhyaykahaly M *et al.* *J. Mater. Chem.*, 2008, 18: 83
- [25] Sun J, Klug D D, Martoňák R. *J. Chem. Phys.*, 2009, 130: 194512
- [26] Lazicki A, McGonegle D, Rygg J R *et al.* *Nature*, 2021, 589: 532
- [27] Zhao Y, Zhang J, Clausen B *et al.* *Nano Lett.*, 2007, 7: 426
- [28] Zhao Y, Zhang J. *J. Appl. Crystallogr.*, 2008, 41: 1095
- [29] Wang Y, Zhang J, Zhao Y. *Nano Lett.*, 2007, 7: 3196
- [30] Zhao Y, Qian J, Daemen L L *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 84: 1356
- [31] Xiao J, Wen B, Xu B *et al.* *npj Comput. Mater.*, 2020, 6: 119
- [32] Lu K, Lu L, Suresh S. *Science*, 2009, 324: 349
- [33] Kawai N, Endo S. *Rev. Sci. Instrum.*, 1970, 41: 1178
- [34] Walker D, Carpenter M A, Hitch C M. *Am. Mineral.*, 1990, 75: 1020
- [35] Liebermann R C. *High. Pressur. Res.*, 2011, 31: 493
- [36] Sumiya H, Irifune T, Kurio A *et al.* *J. Mater. Sci.*, 2004, 39: 445
- [37] Irifune T, Isobe F, Shinmei T. *Phys. Earth. Planet. In.*, 2014, 228: 255
- [38] Irifune T, Takehiro K, Toru S *et al.* *CR Geosci.*, 2019, 351: 260
- [39] Bundy F P, Kasper J S. *J. Chem. Phys.*, 1967, 46: 3437
- [40] Hanfland M, Beister H, Syassen K. *Phys. Rev. B*, 1989, 39: 12598
- [41] Mao W, Mao H, Eng P *et al.* *Science*, 2003, 302: 425
- [42] Li Q, Ma Y, Oganov A R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102: 175506

- [43] Wang J T, Chen C, Kawazoe Y. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106: 075501
- [44] Scandolo S, Bernasconi M, Chiarotti G L *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1995, 74: 4015
- [45] Khaliullin R Z, Eshet H, Kühne T D *et al.* *Nature Mater.*, 2011, 10: 693
- [46] Wang J, Chen C, Kawazoe Y. *Phys. Rev. B*, 2011, 84: 44
- [47] Yan X, Ren X, Zhu S *et al.* *Phys. Rev. B*, 2021, 103: L140103
- [48] Guignard J, Prakasam M, Largeteau A. *Materials*, 2022, 15: 2198
- [49] Bundy F P. *J. Geophys. Res-Sol. Ea.*, 1980, 85: 6930
- [50] Couvy H, Lahiri D, Chen J *et al.* *Scr. Mater.*, 2011, 64: 1019
- [51] Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L, Crichton W *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87: 083106
- [52] Guillou C L, Brunet F, Irifune T *et al.* *Carbon*, 2007, 45: 636
- [53] Isobe F, Irifune T, Shinmei T *et al.* *J. Phys. Conf. Ser.*, 2010, 215: 012136
- [54] Li Q, Zhan G, Li D *et al.* *Sci. Rep.*, 2020, 10: 22020
- [55] Osipov V Y, Shakhov F M, Bogdanov K V *et al.* *Nanoscale Res. Lett.*, 2020, 15: 209
- [56] Solopova N A, Dubrovinskaia N, Dubrovinsky L. *J. Cryst. Growth.*, 2015, 412: 54
- [57] Sumiya H. *MRS. Bulletin*, 2017, 42: 729
- [58] Xu C, He D, Wang H *et al.* *Int. J. Refract. Met. H.*, 2013, 36: 232
- [59] Dubrovinskaia N, Solozhenko V L, Miyajima N *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 90: 101912
- [60] Chen C, Yin D, Kato T *et al.* *P. Natl. Acad. Sci. USA*, 2019, 116: 11181
- [61] Hall H T. *Rev. Sci. Instrum.*, 1960, 31: 125
- [62] Bundy F P. *Science*, 1962, 137: 1057
- [63] Zhao Y, He D W, Daemen L L *et al.* *J. Mater. Res.*, 2011, 17: 3139
- [64] Irifune T, Kurio A, Sakamoto S. *Nature*, 2003, 421: 599
- [65] Irifune T, Hemley R J. *EOS*, 2012, 93: 65
- [66] Solozhenko V L, Kurakevych O O, Le Godec Y. *Adv. Mater.*, 2012, 24: 1540
- [67] Fukuta R, Ishikawa F, Ishikawa A *et al.* *Diam. Relat. Mater.*, 2018, 84: 66
- [68] Komatsu K, Klotz S, Nakano S *et al.* *High. Pressur. Res.*, 2020, 40: 184
- [69] Sumiya H, Ishida Y. *Diam. Relat. Mater.*, 2019, 100: 107560
- [70] Zhao B, Zhang S, Duan S *et al.* *Nanoscale Adv.*, 2020, 2: 691
- [71] Yusa H. *Diam. Relat. Mater.*, 2020, 11: 87
- [72] Sumiya H, Irifune T. *J. Mater. Res.*, 2011, 22: 2345
- [73] Tanigaki K, Ogi H, Sumiya H *et al.* *Nature Commun.*, 2013, 4: 2343
- [74] Yoo M H, Lee J K. *Philos. Mag. A*, 1991, 63: 987
- [75] Liao X, Wang J, Nie J *et al.* *Mrs. Bull.*, 2016, 41: 314
- [76] Zhu Y T, Liao X Z, Wu X L. *Prog. Mater. Sci.*, 2012, 57: 1
- [77] Lu L, Chen X, Huang X *et al.* *Science*, 2009, 323: 607
- [78] Xu B, Tian Y. *Matter. Radiat. Extrem.*, 2020, 5: 068103
- [79] Tao Q, Wei X, Lian M *et al.* *Carbon*, 2017, 120: 405
- [80] Zhao Z, Xu B, Tian Y. *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2016, 46: 383
- [81] Xiao J, Yang H, Wu X *et al.* *Sci. Adv.*, 2018, 4: 8195
- [82] Wen B, Xu B, Wang Y *et al.* *npj Comput. Mater.*, 2019, 5: 1
- [83] Patterson J R, Catledge S A, Vohra Y K *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85: 5364
- [84] Zeng Z, Yang L, Zeng Q *et al.* *Nature Commun.*, 2017, 8: 322
- [85] Tang H, Yuan X, Cheng Y *et al.* *Nature*, 2021, 599: 605
- [86] Shang Y, Liu Z, Dong J *et al.* *Nature*, 2021, 599: 599
- [87] Zhang S, Wu Y, Luo K *et al.* *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2021, 2: 100575
- [88] Kunimoto T, Irifune T. *J. Phys. Conf. Ser.*, 2010, 215: 012190
- [89] Dubrovinsky L, Dubrovinskaia N, Bykova E *et al.* *Nature*, 2015, 525: 226
- [90] Su H, Liu X, Wei C *et al.* *Laser Photonics Rev.*, 2019, 13: 1900012
- [91] Liu J, Zou Y, David Zhan G *et al.* *J. Mater. Sci. Technol.*, 2023, 144: 111

读者和编者

订阅《物理》得好礼

——超值回馈《岁月留痕——<物理>四十年集萃》

部特推出优惠订阅活动：向编辑部连续订阅2年《物理》杂志，将获赠《岁月留痕——<物理>四十年集萃》一本。该书收录了1972年到2012年《物理》发表的40篇文章，476页精美印刷，定价68元，值得收藏。

希望读者们爱上《物理》!

为答谢广大读者长期以来的关爱和支持，《物理》编辑

订阅方式(编辑部直接订阅优惠价180元/年)

(1) 邮局汇款

收款人地址：北京市中关村南三街8号中科院物理所，100190

收款人姓名：《物理》编辑部

(2) 银行汇款

开户行：农行北京科院南路支行

户名：中国科学院物理研究所

帐号：11 250 1010 4000 5699

(请注明《物理》编辑部)

咨询电话：010-82649029; 82649277

Email: physics@iphy.ac.cn